

## TEMA 2 - Química del aire a nivel del suelo y contaminación del aire

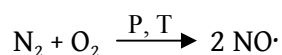
El principal ejemplo de contaminación del aire es el smog (contracción de 'smoke' y 'fog'). Se trata de una nube grisácea formada por pequeñas gotas de agua que contienen los contaminantes del aire así como productos de la reacción entre ellos, y como consecuencia de la actividad oxidante de la atmósfera terrestre a causa del oxígeno. El smog (neblumo en castellano) está principalmente originado por los humos de los vehículos a motor, así como por la presencia de fábricas que emitan gases, por lo que tiene efectos bastante nocivos sobre la salud. Las atmósferas urbanas son reactores químicos gigantes, donde se producen centenares de reacciones a partir de decenas de productos.

Adicionalmente, como resultado de la acción de la luz sobre los contaminantes, se producen altos niveles de ozono a nivel del suelo, hablándose entonces de smog fotoquímico. La mayoría de nosotros está familiarizado con el ozono a nivel del suelo, ya que se produce un poco en los lugares donde hay fotocopiadoras y es el que le da el olor característico a estos lugares. Se produce debido a la intensidad de la luz lectora de los documentos, que es capaz de ionizar el aire.

Los principales reactivos originales en un episodio de smog fotoquímico son el óxido nítrico,  $\text{NO}\cdot$ , y los hidrocarburos no quemados que se emiten al aire principalmente por los motores de los vehículos. En este último caso se habla en general de compuestos orgánicos volátiles (COVs), ya que pueden ser de distinta naturaleza (pinturas, disolventes, pesticidas, etc). Este conjunto de sustancias ( $\text{NO}\cdot$  + COVs) se denomina contaminantes primarios. El otro ingrediente importante es la luz, que incrementa la concentración de radicales libres que participan en los procesos involucrados en la formación del smog. No en vano la luz es el más importante desinfectante natural. Los productos finales son ozono, ácido nítrico y compuestos orgánicos parcialmente oxidados, denominados contaminantes secundarios:



Los COVs más reactivos son aquéllos que incorporan un doble enlace carbono-carbono en su estructura, ya que permiten adicionar fácilmente radicales. Los óxidos de nitrógeno se producen al quemar el combustible en presencia de aire ya que a las presiones y temperaturas del motor, los componentes principales del aire ( $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ ) reaccionan entre sí dando óxido nítrico.



Esta reacción es endotérmica, por lo que se podría pensar que en el recorrido hasta el escape, gran parte del óxido nítrico generado se recombine para dar nitrógeno y oxígeno moleculares. Y es así. Sin embargo, la barrera de activación es suficientemente alta como para que al enfriarse los gases les cueste trabajo evolucionar, por lo que siempre hay una cantidad apreciable de este gas en los gases de escape.

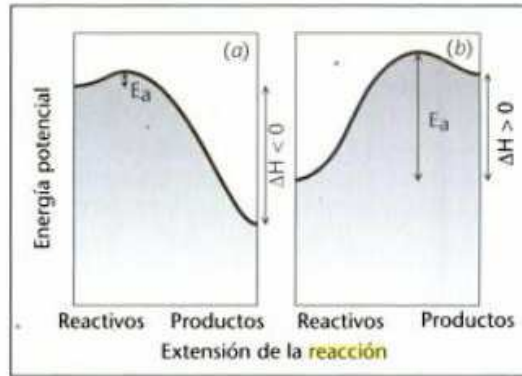
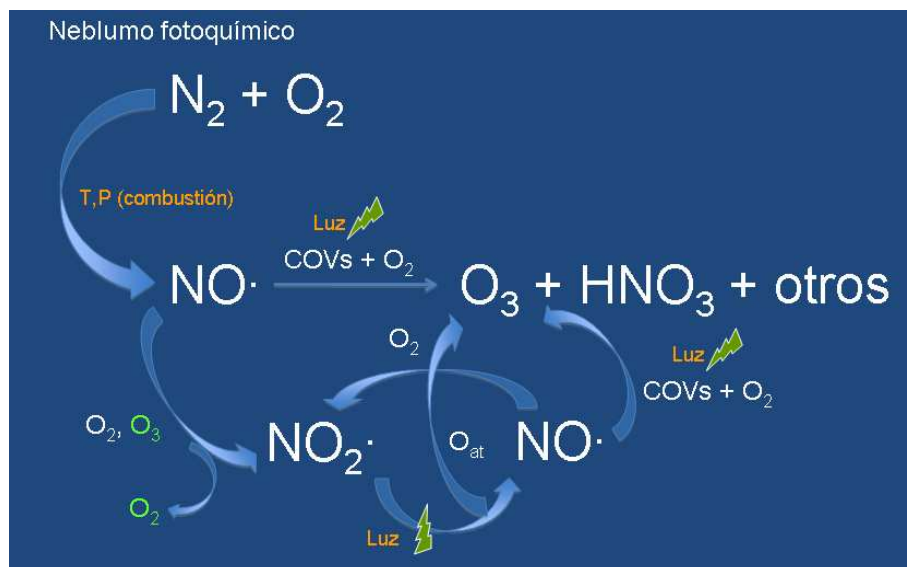


Figura 2.13 Perfiles de energía potencial para reacciones típicas atmosféricas de radicales libres, según un modelo (a) exotérmico y (b) endotérmico.

Precisamente, el principal objetivo de los catalizadores en los coches es disminuir esta barrera originando la combinación de ambos radicales de óxido nítrico para dar los inocuos  $O_2$  y  $N_2$ .

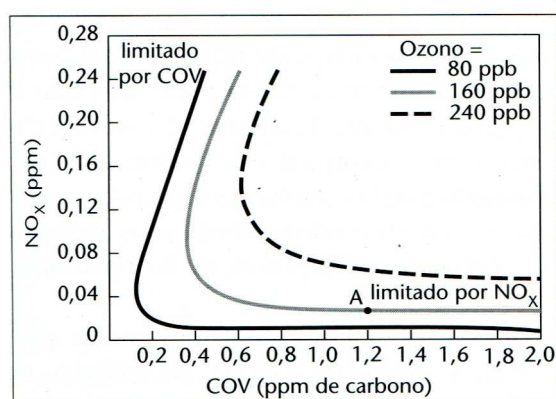
El óxido nítrico, en un período comprendido entre minutos y horas, se oxida gradualmente a dióxido de nitrógeno,  $NO_2$ ; dependiendo de la concentración de los contaminantes. A la suma de ambos contaminantes nitrogenados se le denomina de forma general  $NO_x$ , haciendo así referencia a ambos. Por otro lado, se da también la circunstancia de que parte del  $NO\cdot$  generado reacciona a su vez con ozono para dar más dióxido de nitrógeno radical y oxígeno.

En áreas rurales, la presencia de ozono puede darse al desplazamiento de masas de aire contaminadas desde las ciudades, y a la quema de biomasa o desbrozado de la maleza en épocas secas (alta radiación solar). Aunque la mayor parte del carbono es transformado en  $CO_2$ , se emite algo de metano y de otros hidrocarburos, así como algo de  $NO_x$ . El ozono se produce cuando estos hidrocarburos reaccionan con los óxidos de nitrógeno bajo la influencia de la luz solar.



## Reducción del ozono a nivel del suelo y del smog fotoquímico

Con el fin de mejorar la calidad del aire en ambientes urbanos, la mejor medida es la disminución de las emisiones de  $\text{NO}_x$  y de hidrocarburos (especialmente si llevan dobles enlaces carbono-carbono). En Estados Unidos las estrategias se han llevado a la reducción de hidrocarburos, pero el descenso conseguido en cantidad de ozono ha sido mucho menor que el correspondería por la reducción de hidrocarburos. Esto es debido a que hay, en general, una sobreabundancia de hidrocarburos con respecto a los  $\text{NO}_x$ , por lo que lo único conseguido es disminuir el exceso. Es, por tanto, en realidad la presencia de  $\text{NO}_x$  la que hay que mitigar. Sin embargo, es complicado establecer patrones adecuados ya que son muchas las reacciones que tienen lugar en un aire contaminado, donde muchas de ellas son interdependientes, y las variables a tener en cuenta, por lo que son necesarias simulaciones por ordenador que nos permitan establecer las mejores actuaciones en cada caso. Así, un estudio de simulación realizado en Estados Unidos en 1997 predijo precisamente que sería necesario reducir los  $\text{NO}_x$  en lugar de los COVs, tal y como puede verse en la siguiente figura: la dependencia de la concentración de ozono con la de  $\text{NO}_x$  es muy grande, mientras que apenas varía con la de COVs. La presencia de COV sólo empieza a ser importante cuando su cantidad es muy pequeña en relación a la presencia de  $\text{NO}_x$ . La reducción más significativa ocurre alrededor del punto A, donde una reducción de  $\text{NO}_x$  de unas 0.03 ppm, reduce la concentración de ozono a la mitad, mientras que ésta no se ve afectada por la variación de COV en esta región.

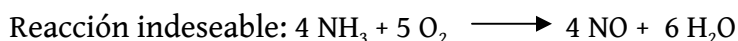
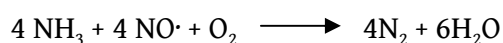


Paradójicamente, una de las fuentes de hidrocarburos con dobles enlaces carbono-carbono más importantes son los árboles. Por lo que ciudades con bajas emisiones pueden sufrir smog fotoquímico por estar situadas cerca de bosques. Moléculas como isopreno, limoneno o pineno son emitidas por árboles y plantas, por lo que en estos casos, sólo la reducción de  $\text{NO}_x$  es efectiva. En Ciudad de México, por ejemplo, una parte del smog que sufre se genera a partir del buteno presente en las bombonas para cocinar o para el calentador.

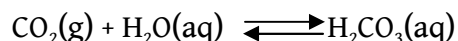
En los vehículos, la mejor forma de reducción de los gases  $\text{NO}_x$  ha sido la incorporación de convertidores catalíticos de tres vías, que, además de oxidar el monóxido de carbono ( $\text{CO}$ , gas tóxico) a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ , gas inocuo), permiten revertir el proceso de generación de óxido nítrico para dar nuevamente nitrógeno y oxígeno.

Para asegurar que el catalizador funciona óptimamente necesita de una mezcla adecuada de gases para que su conversión sea óptima. Para ello, los motores incorporan un sensor de oxígeno conectado a un microprocesador que optimiza la mezcla aire/gasolina. Una vez el motor está caliente, los catalizadores eliminan un 80-90% de hidrocarburos, CO y NO<sub>x</sub> (no así con el motor frío o cuando se producen aceleraciones bruscas). En los motores diésel, sin embargo, los resultados son bastante peores, y se eliminan sólo la mitad de los hidrocarburos (debido a su alto contenido en azufre) y apenas nada de NO<sub>x</sub> debido al exceso de O<sub>2</sub> reinante en los gases de escape que impide que se den las condiciones reductoras necesarias.

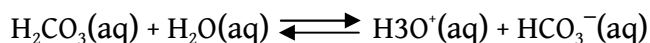
En la actualidad, la mayoría de las fuentes antropogénicas de NO<sub>x</sub> provienen de los vehículos a motor y de las centrales eléctricas. Para reducir la cantidad de NO<sub>x</sub> emitido, algunas centrales utilizan quemadores especiales para disminuir la temperatura de la llama. Otras centrales, han limitado la producción de NO<sub>x</sub> mediante su reducción a N<sub>2</sub>. En estos **procesos catalíticos de reducción selectiva** se consiguen conversiones del 80-95% mediante la adición de amoníaco al flujo gaseoso enfriado (250-500 °C). Pero es necesario un control minucioso del proceso, ya que el propio amoníaco puede verse convertido en NO<sub>x</sub> como reacción paralela. El proceso no catalítico, más económico, puede llevarse a cabo con los gases no enfriados (900 °C), pero no es tan eficiente (30-80% de conversión) y se producen mayores emisiones de amoníaco.



Pero quizá el problema ambiental más grave que es originado en la atmósfera es la **lluvia ácida**. Este término cubre diferentes fenómenos como la niebla y la nieve ácida, y corresponde a la precipitación atmosférica de ácido. Fue descubierto en Gran Bretaña en la década de 1880 y olvidado hasta la década de los 50. La lluvia natural ya es algo ácida debido a la disolución de CO<sub>2</sub> en el agua de lluvia:



El ácido carbónico se comporta como ácido en agua al disociarse liberando un protón según el equilibrio

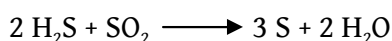


lo que disminuiría el pH a alrededor de 6.3. La presencia de otras sustancias traza naturales incorporan una acidez adicional, que puede llegar hasta 5.6. Así, lluvias con pH inferior a 5 se consideran 'ácidas', teniendo en cuenta que pueden existir también fenómenos de lluvia ácida naturales debido a erupciones volcánicas. Los dos ácidos predominantes en una lluvia ácida son el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Estos ácidos se forman durante el transporte de los contaminantes primarios, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, respectivamente, y precipitan generalmente lejos de su fuente. Así, las lluvias ácidas que afectan a Noruega, Suecia u Holanda provienen de otros países de Europa, generalmente los países del este.

## Fuentes de SO<sub>2</sub> y su reducción

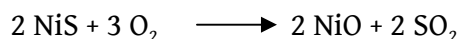
A escala global, la mayor parte del SO<sub>2</sub> es producido por los volcanes y por la oxidación de gases sulfurados originados por la descomposición de las plantas. **La fuente antropogénica principal proviene de la combustión del carbón**, cuyo uso más importante en algunos países es la generación de electricidad. Éste puede contener desde un 1 hasta un 9% de azufre, el cual la mayor parte podría eliminarse mecánicamente si se pulverizara el carbón antes de ser empleado, eliminando este azufre pirítico aprovechando la diferente densidad. El resto del azufre (hasta un 1.5%) está formando parte de los enlaces químicos y no se puede retirar de forma mecánica.

En el petróleo, hay un cierto porcentaje de azufre, aunque en productos refinados, como las gasolinas, alcanza concentraciones bastante bajas (del orden de unos centenares de ppm). Así, durante el refinado del petróleo se emiten grandes cantidades de SO<sub>2</sub> directamente, además de indirectamente en forma de H<sub>2</sub>S. El H<sub>2</sub>S también es un componente importante del gas natural, y de la industria papelera, por lo que todo este H<sub>2</sub>S suele recogerse para ser convertido en azufre elemental sólido a través de la reacción de Claus, que permite, además recuperar parte del SO<sub>2</sub> generado:

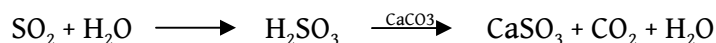
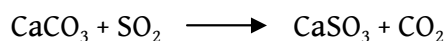


Realizar este proceso es importante ya que el H<sub>2</sub>S es, *per se*, más venenoso que el SO<sub>2</sub>. Otros gases sulfurados de carácter reductor que se emiten en los procesos petroquímicos son el metanotiol o metilmercaptano (CH<sub>3</sub>SH), el sulfuro de dimetilo [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S] o el disulfuro de dimetilo (CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>). El término *azufre reducido total* se emplea para referir la concentración de azufre como suma de estos tres compuestos además del H<sub>2</sub>S.

Muchas fuentes puntuales de SO<sub>2</sub> están asociadas a la industria de la fundición de metales no ferrosos (conversión de minerales a metales libres). Muchos metales valiosos, como el cobre o el níquel, se encuentran en la naturaleza en forma de sulfuros. Así, el primer proceso en la obtención del metal libre, es la calcinación, con objeto de transformar estos sulfuros en óxidos, lo que genera inmensas cantidades de SO<sub>2</sub>.



En ocasiones, este gas puede licuarse y venderse como subproducto. En otras, este SO<sub>2</sub> puede oxidarse mediante la acción de un catalizador y convertirse en SO<sub>3</sub> que, al hacerlo pasar a través de agua se convierte en ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). En las centrales energéticas, a veces se producen emisiones de SO<sub>2</sub>, pero en concentraciones no tan elevadas, por lo que su eliminación se realiza haciéndolo pasar a través de suspensiones acuosas de carbonato cálcico u óxido de calcio a través de una reacción ácido-base que 'neutraliza' al gas. Con estos procesos de lavado (conocidos como desulfuración de los gases de combustión) se llegan a eliminar hasta el 90% de las emisiones. El subproducto sólido resultante es una mezcla de sulfito y sulfato cálcico sobre la que, en algunos países, se completa la oxidación con aire a sulfato cálcico que luego se seca y puede venderse como yeso.



Recientemente, se han aplicado las que se conocen como tecnologías limpias del carbón, al ser éste la principal fuente humana de  $\text{SO}_2$ .

- 1) Limpieza en la precombustión. Se aplica cuando el mineral tiene azufre en forma pirítica (como  $\text{FeS}_2$ ). Así, el carbón impuro se pulveriza y se puede separar fácilmente de la pirita al hacer pasar el polvo a través de un líquido de densidad intermedia, permitiendo al carbón ascender y ser recogido. Esto es posible dada la gran diferencia de densidad entre la pirita (unos  $5 \text{ g/cm}^3$ ) y el carbón (aproximadamente  $1,1 \text{ g/cm}^3$ ). El objetivo, por tanto, es retirar el azufre no enlazado químicamente al carbón.
- 2) Limpieza por combustión. Aparte de optimizar las condiciones de combustión, se añaden absorbentes al combustible para capturar los contaminantes a medida que se van formando. Así, en la combustión con lecho fluidificado, se mezclan calcita y carbón pulverizados que luego son suspendidos con chorros de aire en la cámara de combustión. De esta forma apenas se escapa nada de  $\text{SO}_2$  y además permite disminuir la temperatura de combustión que no sólo comprende un ahorro energético y de coste de material sino que permite reducir paralelamente las emisiones de  $\text{NO}_x$ .
- 3) Limpieza de post-combustión. Ya se ha mencionado la desulfuración de los gases de combustión con  $\text{CaCO}_3$ . En otro proceso, conocido como SNOX, los gases de salida se combinan con amoníaco gas para eliminar el óxido nítrico por reducción catalítica a nitrógeno molecular, como ya se ha comentado. El gas resultante se recalienta y el  $\text{SO}_2$  se oxida catalíticamente a  $\text{SO}_3$ , el cual se hidrata posteriormente para generar ácido sulfúrico.
- 4) En la **conversión de carbón**, el combustible (carbón, biomasa o plástico) es gasificado (<http://es.wikipedia.org/wiki/Gasificación>), pudiendo así descontaminarlo más fácilmente. El gas limpio se quema en una turbina de gas generando así electricidad. El calor residual de la combustión se utiliza también para generar vapor, que mueve otra turbina generando así más electricidad.

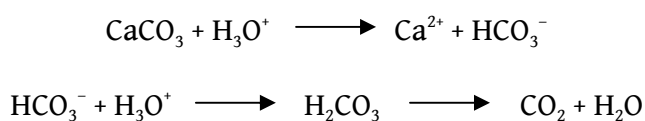
Las emisiones de las centrales de energía pueden también reducirse reemplazando el carbón de alto contenido en azufre por carbón de bajo contenido en el mismo, por petróleo o gas natural. No obstante, éstos son más caros por lo que debe balacearse la suma de costes para establecer la mejor opción.

#### Efectos biológicos de la lluvia ácida y del smog fotoquímico

Aunque el  $\text{NO}$  (por su baja solubilidad en agua) y el  $\text{SO}_2$  (por generar un ácido débil al disolverse en la misma) no son en sí mismos generadores de la acidez del agua de lluvia, sí lo son los contaminantes secundarios derivados de la oxidación por el aire de una parte de la masa de los contaminantes primarios referidos, llevada a cabo en horas o días. Así, una parte de este  $\text{NO}$  y  $\text{SO}_2$  es convertida en los ácidos fuertes nítrico y sulfúrico, respectivamente, que además son muy solubles en agua.

En general, la lluvia se ha ido volviendo más ácido al pasar de los años. El valor menor de pH (2.4) se registró en 1974, en Escocia. Actualmente, el pH de la lluvia del este de Estados Unidos fluctúa entre 3.5 y 4.5, más o menos como en Europa (4.0-4.5). La transferencia de contaminantes al suelo por efecto de la lluvia, nieve o niebla se denomina deposición húmeda, por contraposición a la deposición seca que consiste en la deposición del contaminante directamente en el suelo en forma de partículas cuando el aire que los contiene pasa sobre la superficie impregnándola. Así, una parte del SO<sub>2</sub> original no se oxida en el aire, sino que se elimina por deposición seca.

El primer efecto de la lluvia ácida recae en los suelos, pero depende del tipo de suelo el que conlleve unos u otros efectos. Por ejemplo, las áreas más afectadas son las que tienen un lecho rocoso de granito o cuarzo, ya que el suelo presenta poca capacidad de neutralización del ácido. En suelos calizos, el efecto es menor ya que se neutraliza de forma natural.



Esta misma reacción es la que sufren las estatuas y edificios con componentes de calcita y mármol.

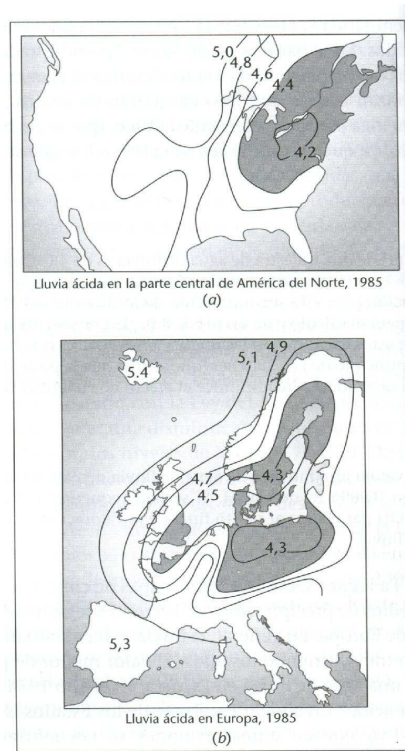
La acidificación reduce la capacidad de crecimiento de algunas plantas, y afecta a los brotes nuevos, secándolos, lo que afecta particularmente a los bosques.

Un problema subsidiario es la lixiviación que el Ca y el Mg sufren (además del K), favoreciendo la predominancia del aluminio que se libera de las rocas por efecto del ácido (a pH neutro queda inmovilizado en forma de óxido e hidróxido) incorpora a las raíces y resulta tóxico para las plantas, impidiendo su crecimiento al interferir en la asimilación de nutrientes. Además, el magnesio resulta necesario para la clorofila de las plantas verdes, por lo que su disminución produce amarilleo de las hojas, impidiendo la acción fotosintética de las mismas.

Todo esto, combinado con sequías, mayor intensidad solar por la caída de la capa de ozono y altas temperaturas, pueden causar un estrés tan alto como para debilitar a las plantas y árboles haciéndolos más vulnerables contra el ataque de enfermedades e insectos.

Los bosques más afectados son los de altitudes elevadas, probablemente debido a que se encuentran frecuentemente al nivel de la base de las nubes más bajas, donde la acidez es mayor. Las nieblas son aún peores ya que el ácido está más concentrado.

Debido a la acidez de la lluvia muchos lagos se han acidificado fuertemente, sobre todo aquéllos que se encuentran en el camino del aire contaminado y no tienen mucha calcita, como los lagos de Ontario. En algunos de ellos ha sido incluso necesario añadirla de forma natural. La acidificación y el aumento de aluminio han provocado también un gran descenso en el número de peces que, por debajo de un pH 5 apenas pueden reproducirse. Los lagos sanos tienen un pH en torno a 7. El agua en lagos acidificados, generalmente es cristalina debido a la muerte de la flora y la fauna presentes.



### Mapas de contorno de pH en Europa y Norteamérica en 1985

Se ha visto que los fosfatos son también eficaces contra la acidez, al estimular el crecimiento de las plantas y consumir así protones para ello. Sin embargo, los fosfatos originan un problema aún más grave en lagos y embalses como es el crecimiento descontrolado de algas que consumen el oxígeno del agua e impiden la penetración de la luz, por lo que asfixian gaseosa y lumínicamente la vida presente en ellos (eutrofización). En los últimos años ha aparecido una nueva fuente de ácido sulfúrico en lagos, proveniente de la oxidación del azufre en lagos poco profundos que se han secado por el calentamiento global.

Por otro lado, el ozono superficial (smog fotoquímico) tiene efectos sobre algunos cultivos agrícolas, debido a su capacidad para atacar a las plantas. Parece que reacciona con el eteno que arrojan las plantas generando radicales libres que atacan y dañan sus tejidos. La velocidad fotosintética disminuye y así la biomasa. El efecto sobre el rendimiento de los cultivos causa muchas pérdidas anuales, afectando a los cereales, algodón, tomates, etc. Esto, combinado con la lluvia ácida supone un grave problema para el reino vegetal.

### Partículas y contaminación del aire

El humo es visible porque está constituido por finísimas partículas materiales suspendidas en el aire, y que son tan ligeras que ascienden por el aire al estar, generalmente, a más temperatura. No obstante, cuando su temperatura baja terminan por depositarse en el suelo.



El término aerosol es algo más amplio y se refiere a un conjunto de partículas, ya sean sólidas o líquidas, que se encuentran suspendidas en un gas, en este caso el aire. El término aerosol se refiere tanto a las partículas como al gas que las contiene.

Aunque uno pueda pensar que las partículas deberían de sedimentar influenciadas por la acción de la gravedad, esto no es cierto para partículas muy pequeñas, como las que forman los aerosoles. En estos casos, la velocidad de caída de una partícula es directamente proporcional al cuadrado de su diámetro, de manera que una partícula el doble de grande caerá cuatro veces más rápido. Por otro lado, existen partículas tan pequeñas que pueden estar suspendidas indefinidamente si no chocan con alguna superficie o sufren procesos de agregación. Las partículas contaminantes, además de la sedimentación, pueden eliminarse por absorción en las gotas de lluvia (deposición seca vs. Deposición húmeda).

¿Fuentes de partículas atmosféricas?

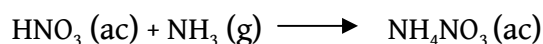
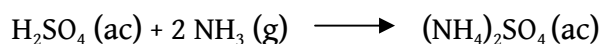
En áreas rurales, las partículas más gruesas suelen ser las propias del suelo y por tanto su composición es la del polvo y rocas superficiales (en general, aluminosilicatos). Igualmente son partículas gruesas los pólenes. En el mar y cerca de él, el NaCl sólido constituye la mayor fuente de partículas gruesas, proveniente de los aerosoles marinos generados por la evaporación. Otras fuentes de partículas gruesas son los volcanes y ciertas actividades humanas como el labrado de la tierra y las canteras, que emiten partículas que se prestan a ser movilizadas por el viento.

Mientras que las partículas más grandes suelen provenir de la rotura de otras más grandes y ser de naturaleza inorgánica y ser básicas, las partículas más finas, en cambio, suelen generarse por agrupación de otras más pequeñas y suelen tener un marcado carácter orgánico-carbonoso, como el hollín producido por la combustión incompleta del carbón, petróleo, gasolina o gasóleo, que no es más que cristales de carbono. Por lo tanto la principal fuente de partículas atmosféricas carbonosas son los gases de escape de los vehículos, especialmente los diésel. Actualmente estas emisiones han mejorado notablemente mediante la oportuna combinación de mejora de características de los motores y el uso de trampas de partículas (filtros), que funcionan quemando el hollín generado. En las grandes ciudades se ha determinado que, al menos el 50% de los compuestos orgánicos de la fase particulada se generan por reacción de los COVs con óxidos de nitrógeno, donde se generan numerosas especies oxidadas (ácidos carboxílicos, grupos nitro) que se van reagrupando y acumulando en el aire. Otro tipo importante de partículas finas suspendidas en el aire corresponde a compuestos inorgánicos de azufre y nitrógeno, y tienen un marcado carácter ácido. Las especies de azufre se generan a partir del  $\text{SO}_2$ , el cual se oxida con relativa rapidez generando sulfatos y ácido sulfúrico que viaja en forma de aerosol suspendido en el agua atmosférica. La oxidación de compuestos nitrogenados (como amoniaco, óxido nítrico o dióxido de nitrógeno), en cambio, lleva a la formación de ácido nítrico. Dado que la presión de vapor del ácido nítrico es más alta que la del sulfúrico, aquél tiene menos tendencia a impregnar las partículas ya existentes (condensa menos), por lo que tiene más tendencia a originar sales atmosféricas en forma de nitratos.

Las simulaciones realizadas muestran además, que aunque la reducción de COVs manteniendo la concentración de  $\text{NO}_x$  constante podría reducir el nivel de ozono, se

podrían, no obstante, incrementar los niveles de sustancias nitrogenadas ya que la ausencia de COVs permite que una mayor cantidad de NO· pase a NO<sub>2</sub>; el cual puede oxidarse en última instancia a nitrato.

Una vía distinta para los ácidos suspendidos en el aire es su reacción con el amoníaco generado en los procesos de descomposición biológica, transformándose así en las correspondientes sales amónicas.



Aunque inicialmente estas reacciones tienen lugar en el seno de partículas acuosas, la evaporación del agua conduce a la formación de partículas sólidas. De esta forma, los iones predominantes en estas partículas son sulfato, bisulfato, nitrato, amonio e hidrogenoiones. Los aerosoles formados predominantemente por la oxidación de compuestos de azufre se denominan *aerosoles de sulfato*. Las partículas finas parece que tienen un marcado carácter estacional, siendo más hollines en invierno y ácidas en verano procedentes de la oxidación de los óxidos de azufre y nitrógeno.

#### Índices de calidad del aire de materia particulada

El índice más común es el PM (materia particulada) que corresponde a la materia particulada existente en un volumen dado. Como esta materia no es homogénea no se expresa en moles sino en masa. Así, las unidades usuales son microgramos por metro cúbico. Ya que las partículas más pequeñas son las que tienen más incidencia sobre la salud humana, se expresa este índice indicando el diámetro de las mismas. Comúnmente se controlan los valores PM<sub>10</sub>, esto es, la masa de partículas con diámetro inferior a 10 micras, el cual incluye también las partículas más pequeñas de las más grandes, ya que se corresponden con las *partículas inhalables*. Un valor típico en un núcleo urbano es de 30 µg/m<sup>3</sup>. Actualmente, los legisladores utilizan el índice PM<sub>2,5</sub>, que comprende sólo las partículas finas, llamadas también *respirables*.

Partículas aún más pequeñas, entre 0,4 y 0,8 µm, pueden interferir con la transmisión de la luz en el aire al tener tamaños similares a las longitudes de onda del espectro visible, reduciendo la claridad visual. Por ejemplo, las brumas se producen cuando existe una elevada concentración de partículas entre 0.1 y 1 micra. Así, la extensa calina que se forma en la atmósfera ártica en invierno, se debe a la formación de aerosoles de sulfato provenientes de la quema de carbón en Rusia y Europa, mientras que la intensificación de la bruma en verano en Norte América es debida a los aerosoles de sulfato procedentes de las áreas industriales de EE.UU. y Canadá. Las partículas finas son también las responsables de las brumas en ciudades sometidas al neblumo fotoquímico, al contener los aerosoles nitrato amónico procedente de la neutralización del ácido nítrico generado, así como hollines.

## Contaminación de aire en interiores

Debido a que un gran número de personas (la gran mayoría en las ciudades) pasamos la mayor parte de nuestro tiempo en interiores, la exposición a este tipo de aires es un problema ambiental importante.

### Formaldehído

Es el gas contaminante orgánico de interiores más importante. Es un constituyente traza muy extendido ya que es un intermedio estable de la oxidación de metano y de otros COVs. En exteriores su concentración suele ser muy baja (excepto en episodios de neblumo fotoquímico), alrededor de 0.01 ppm. Sin embargo, en interiores puede llegar a 0.1 e incluso 1 ppm. Sus principales fuentes son el humo de los cigarrillos y de materiales sintéticos que contienen resinas de formaldehído usadas en espumas de poliuretano y como adhesivo. El formaldehído se usa también en tintes y colas de alfombras, moquetas y telas. Está catalogado como posible agente cancerígeno, generalmente del sistema respiratorio.

### Dióxido de nitrógeno y monóxido de carbono

Son gases que se emiten como resultado de procesos de combustión. Éstos no sólo proceden de las chimeneas, sino de las calderas de agua caliente y calefacción, y de las estufas y hornillas a gas. En estos hogares se han detectado niveles de  $\text{NO}_2$ ; tres veces superior. El peor caso es para los hogares que utilizan hornos a gas, ya que las altas temperaturas alcanzadas permiten una alta tasa de formación de óxidos de nitrógeno, alcanzando niveles hasta 30 veces superior. El problema es que el  $\text{NO}_2$ ; es el único óxido de nitrógeno nocivo para la salud, al ser soluble en los tejidos orgánicos y oxidante, originando diferentes afecciones respiratorias.

El monóxido de carbono es un gas incoloro e inodoro, y su concentración en interiores puede ser bastante alta debido a la combustión incompleta de diferentes combustibles realizada en los hogares. Su aparición viene dada, generalmente, por un mal funcionamiento de los aparatos. Antes e incluso ahora eran muy típicos los envenenamientos por CO por la presencia de braseros de ascuas en lugares mal ventilados. Las concentraciones medias suelen ser de unas pocas ppm, aunque en garajes pueden llegar hasta 20 debido al funcionamiento de los motores de los vehículos. El peligro del CO es su alta tendencia a complejar la hemoglobina, desplazando al oxígeno, lo que perjudica al transporte de oxígeno en sangre. Se estima que las personas no fumadoras tienen un 1% en forma de carboxihemoglobina, mientras que estas tasas son bastante mayores (dos y tres veces) en los fumadores debido al CO que se genera en la combustión del cigarrillo. La exposición a dosis elevadas de CO puede causar dolor de cabeza, fatiga, inconsciencia y la muerte en último término si la exposición es prolongada.

### El humo del tabaco

El tabaco es la principal causa de enfermedades respiratorias y cardiovasculares, afectando principalmente al pulmón y al corazón. Los no fumadores se exponen a menores concentraciones al diluirse el humo por el aire. Se han realizado numerosos estudios para ver si es nocivo o no este *humo ambiental del tabaco* (HAT).

El HAT está constituido de gases y partículas. Su constitución química es compleja al estar constituido de miles de componentes, de los cuales algunas decenas son cancerígenos. Respecto a los gases, se encuentran CO, NO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>CO, HCN, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, NH<sub>3</sub>, Cd, PAHs, otros COVs (todos ellos originando la mayor parte de los fenómenos característicos de la irritación sufrida tras su exposición) y elementos radiactivos como el Po. La fase particulada, llamada alquitrán, contiene nicotina y los hidrocarburos menos volátiles, siendo la mayor parte de las partículas respirables. Los HAT agravan los síntomas de personas con problemas respiratorios, y los estudios científicos llevados a cabo han establecido correlaciones entre la incidencia de enfermedades respiratorias agudas y el nivel de MP<sub>2,5</sub>, el cual incluye todas las partículas respirables, incluido el humo del tabaco. Los fumadores pasivos pueden, por tanto, contraer bronquitis, neumonía así como otras infecciones en cientos de miles de niños.

El HAT está catalogado como agente cancerígeno y es el responsable directo de unas 3000 muertes por cáncer de pulmón cada año en EEUU. Es más, se considera también responsable de unas 60000 muertes anuales relacionadas con problemas cardíacos. En Europa, se estima que cada año mueren unas 140000 personas debido a cánceres y problemas de corazón relacionados con HAT, entre fumadores y fumadores pasivos.

#### Asbesto o amianto

Es una familia de hasta un centenar de silicatos, aunque EEUU sólo regula seis. Son de origen natural y de carácter fibroso. Químicamente, están compuestos de largas cadenas de filamentos dobles de átomos de silicio conectados a través de átomos de oxígeno. La carga negativa neta de estas estructuras es compensada por la presencia de cationes como el magnesio. La forma de asbesto más utilizada en Norte América (ya que se extrae de Canadá) es el crisotilo o amianto blanco, de fórmula Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. Debido a su alta resistencia al calor, su resistencia y bajo coste, se ha empleado como aislante, fabricación de material resistente al fuego, revestimiento de los frenos de automóviles, etc. Se reconoce que es un agente cancerígeno debido a la alta incidencia de cáncer de los mineros, así como otros trabajadores generalmente de la construcción, expuestos a este tipo de mineral. Origina mesotelioma, que es un cáncer incurable de pulmón, abdomen y corazón. Las fibras de asbesto y el humo del tabaco actúan sinérgicamente, es decir, la presencia de ambas, potencian la incidencia de cáncer de pulmón. La forma azul de asbesto (crocidolito), es incluso más potente aún como carcinogénico que la forma blanca, y se extrae en Sudáfrica y Australia.

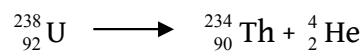


El amianto está prohibido desde 2005 según el convenio de Róterdam, y su uso industrial está rigurosamente restringido. Es por todo ello que, por ejemplo, no se comercializa Uralita (cemento con amianto) en España desde 1990.

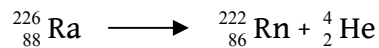
### Radiactividad del Rn

Algunos núcleos atómicos son naturalmente inestables, descomponiéndose emitiendo determinadas partículas y transformándose así en núcleos más estables. El núcleo más estable que existe es el del  $^{56}\text{Fe}$ . Los núcleos más proclives a la descomposición son los más pesados, y el tipo de descomposición más habitual es la emisión de partículas alfa y beta. Una partícula alfa es idéntica al núcleo de helio, es decir tiene dos protones y dos neutrones y una carga +2. El núcleo resultante tendrá un número másico 4 unidades más ligero y tendrá una carga nuclear dos unidades menor. Una partícula beta es un electrón, que se emite cuando un neutrón se transforma en un protón, por lo que su emisión implica generar un nuevo núcleo con el mismo número másico y una carga nuclear una unidad mayor. En las emisiones radiactivas también puede emitirse radiación gamma ( $\gamma$ ) que corresponde a fotones de muy alta energía. La emisión de radiación gamma no modifica ni el número másico ni la carga nuclear.

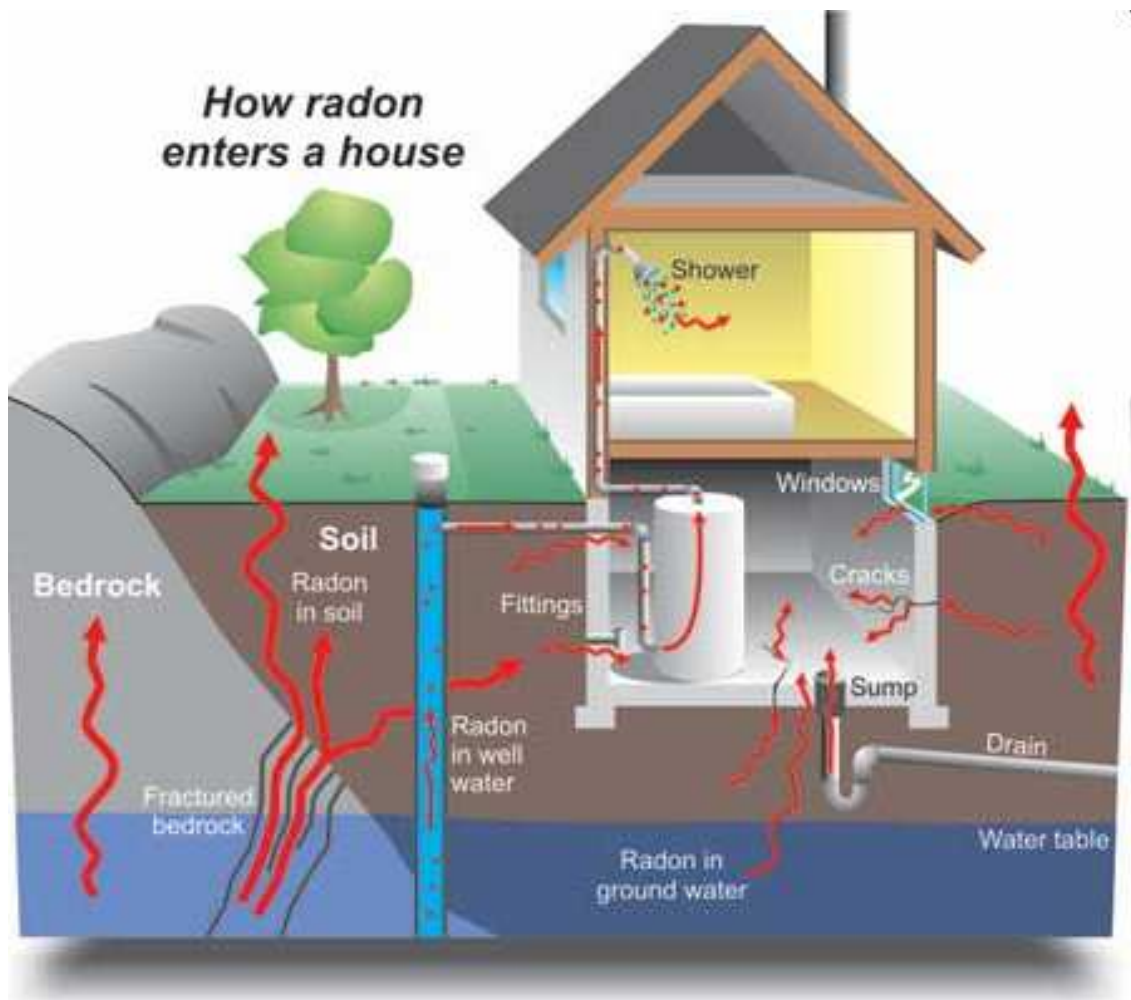
Muchas rocas y suelos graníticos, contienen uranio-238, que tiene una vida media de 4500 millones de años, por lo que este tipo de desintegración sucede continuamente bajo nuestros pies. El uranio  $^{238}_{92}\text{U}$  emite una partícula alfa, transformándose en  $^{234}_{90}\text{Th}$  según la reacción nuclear:



Este es el primer proceso de los 14 secuenciales que sufre el núcleo de uranio. La última de ellas genera  $^{206}_{82}\text{Pb}$  que es estable y no sigue desintegrándose. De todas estas etapas es de particular interés la que involucra al Rn, ya que es el único de toda la secuencia que es un gas y, por tanto, móvil, mención aparte de los núcleos de helio emitidos durante el proceso de desintegración. El precursor inmediato del Rn es el radio-226, que tiene una vida media de 1600 años, que lo genera por emisión de una partícula alfa, según la ecuación



La mayor parte del radón, que tiene un periodo de vida media de 3,8 días, escapa a la atmósfera por difusión procedente del primer metro bajo el suelo de nuestras casas, o de los materiales de construcción. A más profundidad se desintegrará en un elemento no gaseoso y, por tanto, inmóvil. La muy pequeña radiación de fondo que genera es la responsable de alrededor de la mitad de la radiación que soportamos, siendo la otra mitad rayos gamma procedentes fundamentalmente de la actividad solar. En suelos arenosos la difusión es mucho mejor y puede proceder de más profundidad. En cambio, en suelos helados, compactados y arcillosos se inhibe su flujo.



Debido a su estabilidad química (gas noble) y a su baja solubilidad en los fluidos corporales, este gas no supone mucho peligro en sí mismo. La probabilidad de que se desintegre en nuestros pulmones mientras lo respiramos es pequeña, y el recorrido de los átomos de Rn en el aire antes de que pierda la mayor parte de su energía es de unos 10 cm. El peligro proviene de la radiactividad producida por los tres siguientes átomos en la secuencia de descomposición del Rn: Po, Pb y Bi, los llamados hijos del radón, que una vez formados en el aire se adhieren a partículas de polvo y pueden ser igualmente respiradas, permitiendo que algunas queden adheridas a los tejidos pulmonares. En particular, tanto el  ${}^{218}\text{Po}$  como el  ${}^{214}\text{Po}$  emiten partículas alfa que pueden dañar las células bronquiales, al ser mucho más energéticas por su volumen

y masa que las beta, por lo que causan mucho más daño. De hecho, esta es la segunda causa de cáncer de pulmón, aunque muy lejos de la incidencia originada a causa del tabaco. Uno de los problemas adicionales es que hay un parón de 22 años en el  $^{210}\text{Pb}$ , suficiente tiempo para que se acumule en las hojas de las plantas y pase a la dieta. La mayor exposición a este tipo de partículas la tienen los mineros de las minas de uranio subterráneas poco ventiladas.

